

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-118685

⑫ Int.Cl.¹

C 04 B 41/87

識別記号

庁内整理番号

8216-4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 窒化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法

⑮ 特願 昭58-226263

⑯ 出願 昭58(1983)11月30日

⑰ 発明者 松下泰廣 神戸市垂水区五色山2-5-24

⑰ 発明者 今城守 東大阪市菱屋東207 菱屋寮

⑰ 出願人 日本坩堝株式会社 東京都渋谷区恵比寿1丁目21番3号

⑰ 代理人 弁理士 片山大

明細書

1. 発明の名称

窒化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法

2. 特許請求の範囲

重畳で金属性珪素粉末7.5~9.9%、アルミナ粉末1~2.5%に焼結助剤を加えた泥漿を黒鉛質耐火物の表面に漬布したのち、窒素雰囲気中において高温で加熱することを特徴とする窒化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は耐酸化性、耐食性にすぐれた窒化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法に関する。

黒鉛-炭化珪素系もしくは黒鉛-アルミナ系などの黒鉛質耐火物の耐酸化性、耐食性を向上するため、耐火物表面に被覆膜を形成させることが従来から行われている。被覆膜は耐火物表面に充分な強度で密着すること、酸素との接触において充分な気密性を有すること、膜自身が耐食性、耐火性を有していることなどが必要であるが、従来から行われている被覆膜は、密着性、気密性は充分

であつても耐食性が充分でないなど、一長一短があつて前記の諸性質を充分に満足させるものは未だ見当らない。

この発明は、以上の実情に鑑みをされたもので、重畳で金属性珪素粉末7.5~9.9%、アルミナ粉末1~2.5%に焼結助剤を加えた泥漿を黒鉛質耐火物の表面に漬布したのち、窒素雰囲気中において高温で加熱することを特徴とする窒化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法を要旨とするものである。

次にその詳細について説明すると、金属性珪素は高温の窒素雰囲気中で炭素と反応して炭化珪素を生成する。炭化珪素は熱膨脹率が小さいので、耐火物表面が加熱され被覆膜がいち早く急熱されても、また耐火物自体が高温になつたときでも両者の膨脹差が小さいことから、それに伴う剥離は起こさない。金属性珪素は耐火物の生地界面では耐火物中の炭素と反応して炭化珪素となるから、被覆膜は耐火物と極めて強固に密着する。金属性珪素粉末は、粒度7.4μm以下のものを使用する。7.4μm以上では窒化珪素化反応に長時間かかるので好ま

しくない。金属珪素粉末は前記粒度のものを重畳で7.5~9.9%使用する。7.5%以下では窒化珪素被覆膜の性質が充分に出ないので好ましくなく、また9.9%以上では耐食性が悪くなるので好ましくない。

アルミナ粉末と金属珪素粉末を併用すると金属珪素の反応焼結とアルミナの自己焼結との相乗効果により低気圧で強固な窒化珪素被覆が形成され、溶融金属やスラグに対する耐食性が良好となるので、被覆した黒鉛質耐火物の耐食性が著しく向上する。アルミナ粉末は粒度7.4μm以下のものを使用する。7.4μm以上では焼結性が悪くなるので気密で強固な被覆を形成せず、好ましくない。アルミナ粉末は前記粒度のものを1~2.5%、好ましくは5~10%使用する。1%以下では耐食性が悪くなつて好ましくなく、また2.5%以上では被覆膜の熱膨脹率が大きくなり、被覆膜が剥離し易くなるので好ましくない。

焼結助剤としては硼酸、無水硼酸、ホウ砂などの硼酸塩等を使用する。これらの焼結助剤の水溶

液を前記粉末に混合すると、その泥漿物が耐火物素地によく接着し、また乾燥強度が得られ、高温では焼結助剤となる。焼結助剤はその量が少ないと接着性等の効果がなく、過量では硼酸系ガラスとして残留し、耐火度を低下させる。重畳濃度で約10%水溶液が適当である。

前記金属珪素粉末、アルミナ粉末に硼酸水溶液等を加えた泥漿を黒鉛質耐火物表面に被覆させたのち、窒素ガスを流入させたが内で950°Cまで1000°C/hrで昇温し2時間保持する。この段階で金属珪素の粒子表面を窒化させる。2時間保持しないでそのまま昇温を続けると金属珪素は温度上昇と共に表面が軟化し、窒化より先に珪素粒子間で焼結するに至るため、窒素の拡散が著しく遅れ、均一な膜厚の窒化珪素が生成しない。次に1350°Cまで500°C/hrで昇温し、12時間保持する。このような昇温パターンをとると金属珪素の約95%が窒化珪素化し、膜厚が均一で、気密かつ強固な窒化珪素被覆が形成される。

このようにして出来た耐火物は、耐酸化性およ

び耐食性にすぐれているから、この発明の方法は黒鉛坩堝、浸漬ノズル、ロングノズル、同フランクスライン部、キュボラ用れんがなどの溶融金属、溶融スラグなどに対する侵食の防止に有効である。

次に実施例について説明する。

9.3%の純度を有する7.4μm以下の金属珪素粉末9.5重畳ると、9.8%の純度を有する7.4μm以下のアルミナ粉末5重畳%に重畳濃度10%の硼酸水溶液を加えた泥漿を黒鉛-炭化珪素系黒鉛坩堝表面に膜厚1.5mmの被覆をした。被覆後充分に乾燥したのち、内容積200Lの加熱炉に入れ、950°Cまで1000°C/hrで昇温し2時間保持した。その後1350°Cまで500°C/hrで昇温し、12時間保持した。全加熱中1L/minの窒素ガスを炉内に流した。

冷却後、被覆物をX線回折にかけたところ、第1図のようにならん、 Si_3N_4 、 Si_2ON_4 、 Si 、 Al_2O_3 などがみられるが、金属珪素の約95%が窒化珪素に変化していることが判明した。

次に、上記条件で300番黒鉛坩堝(黄銅300kg

を溶解できる容量をもつもの)の表面に被覆を形成させ実炉試験をしたところ、第1表の結果を得ることができ、従来品に比較して良好な成績を収めることができた。

第1表 実炉試験結果

溶解金属 JIS H5111青銅
BC-6
溶解温度 1,320°C

	本発明品	比較品
	(本発明の方法で処理した300番黒鉛坩堝)	(従来の方法で製造した300番黒鉛坩堝)
耐用寿命	8.5回	7.0回
耐食性(溶損寸法 mm/使用回数)	0.22	0.26

4. 図面の簡単な説明

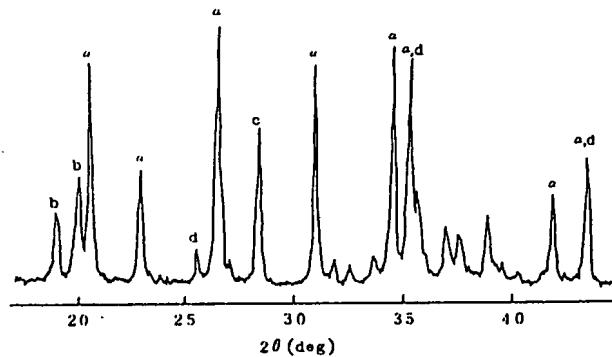
第1図は被覆物のX線回折図である。

特許出願人 日本坩堝株式会社

代理人弁理士 片山大

第1図

a : Si₃N₄
 b : Si₂ON₂
 c : Si₁
 d : Al₂O₃



手 続 补 正 書(自発)

昭和59年1月30日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第226263号

2. 発明の名称 硅化珪素被覆黒鉛質耐火物の製造方法

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都渋谷区恵比寿1丁目21番3号
 氏名(名称) 日本坩堝株式会社

4. 代理人

住所 東京都武蔵野市吉祥寺東町1-19-8
 氏名 (6903) 弁理士 片山 大



5. 补正命令の日付

6. 补正により増加する発明の数

7. 补正の対象

明細書の誤りや詳細な説明の欄

方
式
審
査
官

8. 补正の内容

明細書第5頁下から4行目中、「Si₂ON₄」を
 「Si₂ON₂」と訂正する。